

論文 けい酸塩系表面含浸材によるフライアッシュ混入セメントペーストの組織変化

小出 至也*1・五十嵐 心一*2・渡辺 晋吾*3

要旨: ポズラン反応によって反応対象である水酸化カルシウムが低減しているセメントペーストにけい酸塩系表面含浸材を塗布した場合の改質効果を、微小硬度測定、示差走査熱量測定および反射電子像の画像解析法により評価した。単純に塗布した場合においては、表層部に若干緻密な組織の形成が確認されるだけであった。しかし、飽和水酸化カルシウム水溶液に浸漬後に含浸処理を行うことによって含浸材が十分に反応し、改質効果が高くなることが示された。

キーワード: 表面含浸材, フライアッシュ, 微小硬度, 反射電子像, Powers モデル, 空隙径分布

1. 序論

コンクリートは経年劣化によって耐久性が低下していくことは避けられないが、近年では様々な要因により、予想した耐用年数よりも早い段階で劣化が進行する事例が増加している。この場合、コンクリートの劣化現象を正しく把握し、補修・補強効果を合理的に評価し、適切な維持管理を行うことが重要となる。コンクリートの劣化現象は、毛細管空隙に浸透した水分や塩分に起因することから、劣化の要因となる有害因子の侵入を防ぐことが構造物の長寿命化を図るための第一義的手段となる。

このような中で、劣化因子の侵入の抑制が可能な技術として表面保護工法が挙げられる。表面保護工法は大別して表面被覆工法、断面修復工法および表面含浸工法に分けられる¹⁾。特に、表面含浸工法は施工が容易で、安価に補修が可能であるという理由から広く用いられるようになってきた。表面含浸工法に使用される表面含浸材はシラン系とけい酸塩系の2種類に大別され、それぞれ改質メカニズムが異なる。シラン系は表層部に撥水層を形成し、水や塩化物イオンの浸透を抑制するのに対し、けい酸塩系表面含浸材はコンクリート中の水酸化カルシウムとの反応によりC-S-Hを生成することで、表層組織を緻密化すると考えられている²⁾。

けい酸塩系表面含浸材の中でも、特に反応型と称されるものは、反応の対象が水酸化カルシウムであるため、一般に中性化の進行しているコンクリートや鋳物質混和材を使用しているコンクリートに対しては、十分な水酸化カルシウムが存在しないことにより、所要の改質効果は得られないと考えられている。例えば中性化に関しては、樋原ら³⁾は、中性化が生じたコンクリートに表面含浸材を塗布した場合、中性化領域の緻密化などの品質改善にはつながらず、未反応の含浸材は水ガラスの状態で

存在している可能性を指摘している。しかしその一方において染谷ら⁴⁾はフライアッシュを混入したコンクリートにけい酸ナトリウムおよびけい酸リチウムの表面含浸材を塗布し、中性化促進を行った場合の表面含浸材の性能の指標である中性化深さ比が、同様の塗布を行った普通コンクリートと大きな差がないことを報告している。以上のように、塗布対象物の水酸化カルシウム量が低減している場合の、表面含浸材の改質効果に関する統一的な知見は得られていない。

近年においては、分級装置の進歩と相まって高品質なフライアッシュの入手が容易となり、また環境負荷低減の観点からも、フライアッシュ使用コンクリートはますます増加していくと予想される。よって新設、既設問わず、予防保全、事後保全のいずれであっても、表層部の水酸化カルシウム量が減少しているコンクリートへのけい酸塩系表面含浸材の適用の可能性を検討することは、コンクリートの長寿命化手段としてのけい酸塩系表面含浸工法の適用範囲を明確化する上で重大な意義を有す。

本研究においては、水酸化カルシウムの減少している系としてフライアッシュ混入セメントペーストを対象とし、表面含浸材の改質効果を、内部組織変化の観点から明らかにすることを目的とする。また、その組織変化を表層の微小硬度の変化、および熱分析と関連付けながら論ずる。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³、比表面積 3310cm²/g）を使用した。けい酸塩系表面含浸材には、けい酸ナトリウムおよびけい酸カリウムを主成分とする反応型けい酸塩系表面含浸材を用い

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 (学生会員)

*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類教授 博(工) (正会員)

*3 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (学生会員)

表-1 使用したフライアッシュの化学成分

化学成分(%)							活性度指数(%)		強熱減量 (%)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	材齢28日	材齢91日	
55.60	29.57	6.20	1.04	2.18	0.34	1.07	88	96	2.3

た。JIS R 5201 に準じて水結合材比が 0.5 のセメントペースト円柱供試体（直径 100mm，高さ 200mm）を作製した。フライアッシュは JIS A 6201 に規定される II 種相当品（密度 2.43g/cm³，比表面積 2830cm²/g）を使用し，混入量はセメント質量の 20% 置換とした。使用したフライアッシュの化学成分を表-1 に示す。打ち込み後 24 時間にて脱型し，水中養生(20℃)を行った。材齢 28 日にて，供試体中央部から直径 100mm，高さ 50mm の円板状供試体を切り出し，含浸材製造業者の仕様に従って温度 20℃，相対湿度 60% の環境に静置し，表面を適度な水分状態に調整した後，含浸材を刷毛塗りにより円板状供試体に所定量塗布した。また，円板状供試体を飽和水酸化カルシウム水溶液に 24 時間の浸漬を行い，その後同様に含浸材の塗布を行った供試体（以下，CH 浸漬後塗布供試体と称す）も作製した。塗布完了後，含浸材の反応を促すために所定の材齢まで湿空養生（相対湿度 80%）を行った。また，比較のために含浸材処理を施さずに水中養生を継続した供試体も作製した。なお，JSCE K 572²⁾においては同一の条件で比較するために，表面含浸材の性能評価の基準とする原状供試体は表面含浸材を塗布せずに含浸処理供試体と同様の養生を行ったものとしている。しかし，本研究においては表面含浸材自体の性能の評価を目的とすることから，セメント硬化体として標準となる性能を発現した水中養生を行ったセメントペーストを基準とし，性能の比較を行った。

2.2 微小硬度試験

表面含浸材塗布後の養生期間 14,28 および 63 日（供試体の材齢 42,56 および 91 日）にて供試体の中央部から約 20×20mm の試料を含浸深さ方向に切り出した。耐水研磨紙を用いて切断面を研磨し，JIS Z 2244 に準じて微小硬度試験（ビッカース硬さ）を行った。押し込み荷重は 0.098N とし，ビッカース圧子の押し込み位置を含浸深さ方向に変化させて測定を行った。また，水中養生供試体についてはバルクセメントペースト部（表面の影響を受けない位置）における微小硬度を測定した。

2.3 圧縮強度-微小硬度関係試験

水セメント比を変化させたセメントペースト供試体を JSCE F 506 に準じて作製し，水中養生を行った。所定材齢にて JSCE G 505 に準じて圧縮強度試験を行うとともに，その研磨面に対して微小硬度測定を行い，圧縮強度と微小硬度の関係を得た。

2.4 画像解析

(1) 電子顕微鏡試料の作製

所定材齢にて供試体から試料を切り出し，エタノールに 24 時間以上浸漬し，傾斜溶媒置換により内部水分を除去した。さらに t-ブチルアルコールとエタノールによる傾斜溶媒置換を行った。その後凍結真空乾燥装置により乾燥を行った後，真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後，耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用い試料観察面を注意深く研磨し，金-パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試料とした。

(2) 反射電子像の取得

観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像を取得した。1 画像は 1148×1000 画素からなり，1 画素当たりの寸法は約 0.22μm である。取り込んだ反射電子像に対してグレースケールに基づく 2 値化処理を施し，未水和セメントおよび分解能以上の毛細管空隙（以下，粗大毛細管空隙と称す）を抽出した。画像解析ソフトウェアの機能を用いて，取得した 2 値画像の面積率を算出した。構成相の面積率を，対象材料のランダム性を仮定したモデルベースのステレオロジーの原則に従い体積率に等しいとした。得られた未水和セメント粒子の体積率と初期のセメント体積率の差から，水和度を求めた。また，粗大毛細管空隙を面積の等しい円に置換し，それらを円相当径の順に並べ替えて粗大毛細管空隙径分布を求めた⁵⁾。

2.5 強熱減量試験

所定材齢にて試料を採取し，110℃の炉乾燥を行った。乾燥終了後の試料を用いて，JIS R 5202 に準拠し，1000℃で強熱し，強熱減量(IG)を求めた。

2.6 不溶残分試験

所定材齢にて試料を採取し，110℃の炉乾燥を行った。乾燥終了後の試料を用いて，JIS R 5202 に準拠し，不溶残分(IS)を求めた。

2.7 ポゾラン反応度の推定^{6),7)}

ポゾラン反応度は，初期のポゾラン材質量に対する所定材齢までに消費したポゾラン材質量で定義される。未反応ポゾラン量を不溶残分試験から求め，不溶残分値を 2.5 で求めた強熱減量値で補正し，セメントペーストの固体分の質量に対する未反応ポゾラン量を求めた。初期のポゾラン材の質量との差から，式(1)によりポゾラン反応度(R)を求めた。

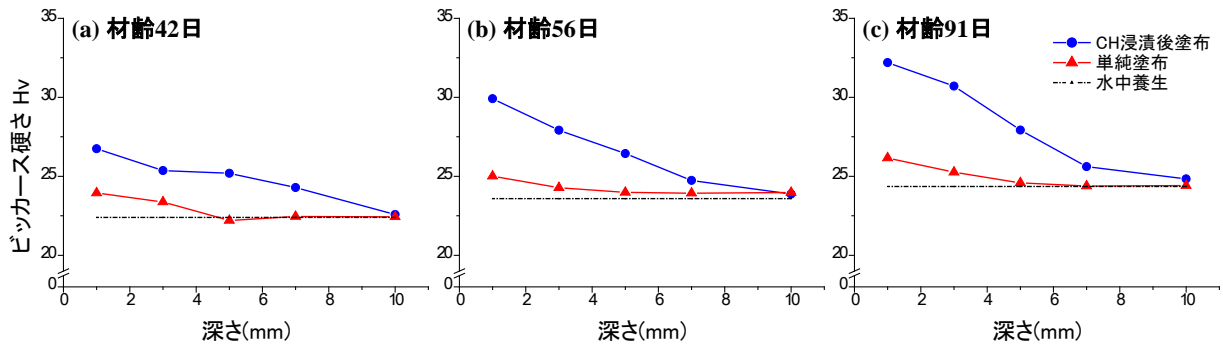


図-1 微小硬度試験結果

$$R = \left[\left(\frac{IS_0}{1-IG_0} \right) - \left(\frac{IS_t}{1-IG_t} \right) \right] / \left[\left(PE \cdot \frac{IS_{PO}}{1-IG_{PO}} \right) \right] \quad (1)$$

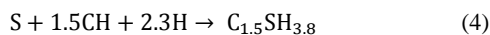
$$IS_0 = (1 - PE) \cdot IS_{CE} + PE \cdot IS_{PO} \quad (2)$$

$$IG_0 = (1 - PE) \cdot IG_{CE} + PE \cdot IG_{PO} \quad (3)$$

ここに、 IS_0 は初期のセメントペーストの不溶残分、 IS_t は材齢 t 日のセメントペーストの不溶残分、 IG_0 は初期のセメントペーストの強熱減量、 IG_t は材齢 t 日のセメントペーストの強熱減量、 PE はポゾラン材の置換率、 IS_{PO} はポゾラン材の不溶残分、 IG_{PO} はポゾラン材の強熱減量、 IS_{CE} はセメントの不溶残分、 IG_{CE} はセメントの強熱減量を表わす。

2.8 全毛細管空隙率と構成相体積率の計算^{7),8)}

2.4 および 2.7 より得られた水和度およびポゾラン反応度を用いて、Powers の水和反応モデル⁸⁾に基づき全毛細管空隙量を求めた。なおポゾラン反応としては Young⁹⁾らが提唱した式(4)で表わされるものとした。



式(4)は、シリカフェームのポゾラン反応を示しているが、Wu ら¹⁰⁾は、シリカフェームの反応モデルはフライアッシュにも適用できることを指摘しており、本研究においてはポゾラン反応がこの式に従うものと仮定した。また、ポゾラン反応により生成された C-S-H は、Ca/Si 比がセメントの水和反応により生成されたものに比べて若干低くなるものの、その性質は類似していることが指摘されているため^{11),12)}、本研究においてはポゾラン反応により生成される C-S-H がセメントの水和反応により生成される C-S-H と同じゲル空隙率を有すると仮定した。算出した全毛細管空隙量から、反射電子像により得られた粗大毛細管空隙量を差し引くことにより、分解能以下の微細毛細管空隙量を算出し¹³⁾、内部構成相割合を得た。

2.9 示差走査熱量測定 (DSC)

所定材齢にて、供試体の所定の深さごとに試料を採取し、示差走査熱量測定を行った。水酸化カルシウムの吸熱ピーク面積からセメントペースト中の水酸化カルシウム量を定量的に求めた。

3. 結果および考察

3.1 改質深さ

図-1 に微小硬度試験の結果を示す。材齢の進行にともない微小硬度の増加が確認された。また、塗布供試体の塗布面に近いほど微小硬度は大きく、内部に向かうにつれて値は減少していく。そしてある深さ以上で水中養生供試体と同程度の値となる傾向が認められる。表層部分で表面含浸材の反応によって、組織が緻密化したことがうかがえる。単純塗布供試体においても表層部分で若干の微小硬度の増加が認められるものの、いずれの材齢においても CH 浸漬後塗布供試体の微小硬度が最も大きい。また、単純に水和反応を継続させたものよりも大きな微小硬度を示す範囲は、CH 浸漬後塗布供試体の方が大きい。単純塗布供試体ではいずれの材齢においても、改質範囲は深さ 3mm 程度であり、水中養生供試体に比べて微小硬度が増加する程度は、材齢が進行しても同程度であるのに対して、CH 浸漬後塗布供試体においては、材齢の進行に伴う微小硬度の増加割合が大きい。

図-2 に表層領域における水和度およびポゾラン反応度の変化を示す。なお図中の実線は水和度を、破線はポゾラン反応度を示している。水中養生供試体において水和度およびポゾラン反応度が高い傾向が認められるものの、塗布供試体表層部との差はかなり小さい。

図-3 にセメントペースト表層部の示差走査熱量測定

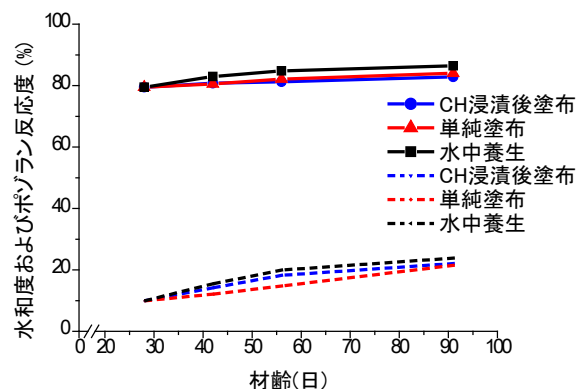


図-2 水和度およびポゾラン反応度の変化

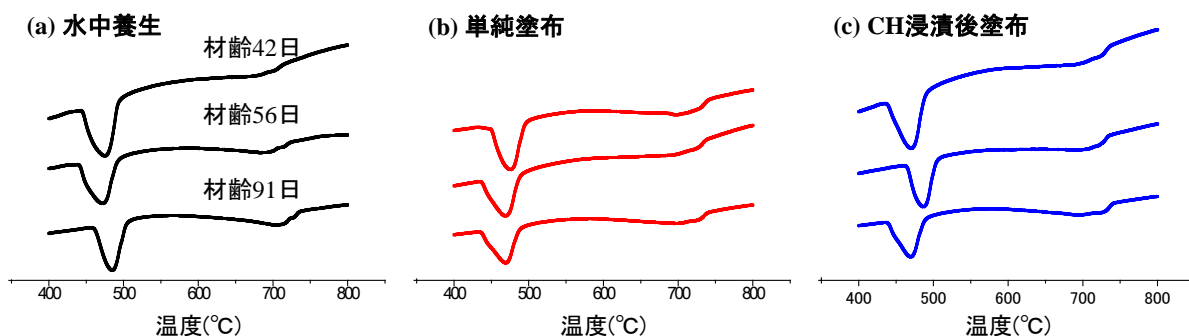


図-3 示差走査熱量測定結果

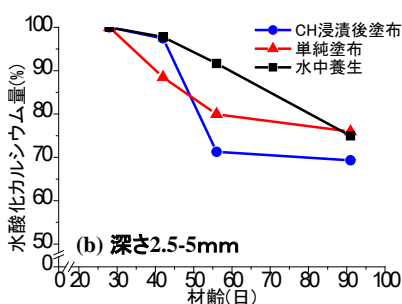
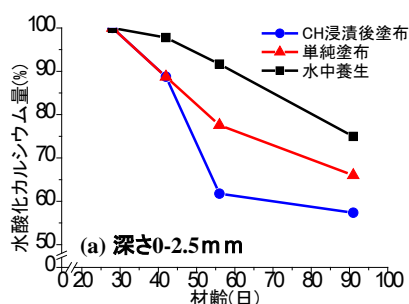


図-4 水酸化カルシウム量の変化

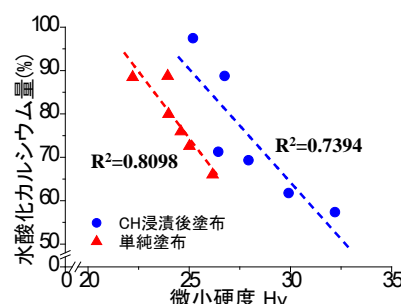


図-5 微小硬度および水酸化カルシウム量関係

の結果を示す。全ての供試体において、水酸化カルシウムの吸熱ピークが確認された。

図-4 に吸熱ピーク面積より水酸化カルシウム量を定量的に算出し、材齢 28 日を基準とした水酸化カルシウム量の変化を示す。水中養生を行った場合、ポズラン反応の進行により水酸化カルシウム量は単調に減少していく。これに対して、塗布供試体はそれよりも大きな割合で水酸化カルシウムが減少し、含浸材との反応が進行していることがうかがえる。特に、CH 浸漬後塗布供試体においては、材齢 56 日に急激に水酸化カルシウム量が減少している。CH 浸漬後塗布供試体は事前に水酸化カルシウムを供給したことで、含浸材の反応が活性化して、より消費量が大きくなったと考えられる。しかし、初期の水酸化カルシウム量および深さによらず、塗布供試体の両者において、材齢 56 日以降の減少割合は小さい。水和度および、ポズラン反応度は材齢によらず一定の増加割合であることを考慮すれば、表面含浸材と水酸化カルシウムの反応は湿空養生 14 日以降に急速に進行し、28 日以降は収束していくものと考えられる。一方、図-1 に示したように微小硬度は湿空養生 28 日以降も増加していることから、改質による緻密化は時間とともに進行している。すなわち、けい酸塩系表面含浸材を塗布した場合その改質効果を十分に得るためには、湿空養生を 28 日程度行うことが必要であると考えられる。単純に塗布した場

合の表層領域における水酸化カルシウム減少率は、CH 浸漬後塗布供試体の深さ 2.5-5mm における減少率と材齢 91 日において同程度である。このことは単純に塗布した場合でも、表面含浸材との反応は表層領域において生じていることを示している。一方深さ 2.5-5mm における減少率は水中養生供試体と同程度であり、この範囲では表面含浸材の反応が十分に生じていないと考えられる。以上のように微小硬度および水酸化カルシウム量の変化から、反応型けい酸塩系表面含浸材を使用する際、対象とするコンクリート中の水酸化カルシウム量が十分ではない場合でも、外部から水酸化カルシウムを事前に供給することによって、改質効果を増大させることが可能なようである。このことは実施工における素地調整の工程において、水酸化カルシウムを供給するような方策が有効になりうることを示唆している。

図-5 に微小硬度と水酸化カルシウム量の関係を示す。両者の間には直線で近似しうる負の相関関係が認められる。けい酸塩系表面含浸材による改質領域は表層の数 mm の範囲に限られるため、改質効果を直接強度への効果としてとらえることは困難である。しかし、微小硬度は表面含浸材の改質効果を力学特性として直接的に反映したものである。よって、両者に良好な負の相関性が認められることは、表面含浸材塗布前および湿空養生後に少量試料を採取して、水酸化カルシウム量の変化を測定

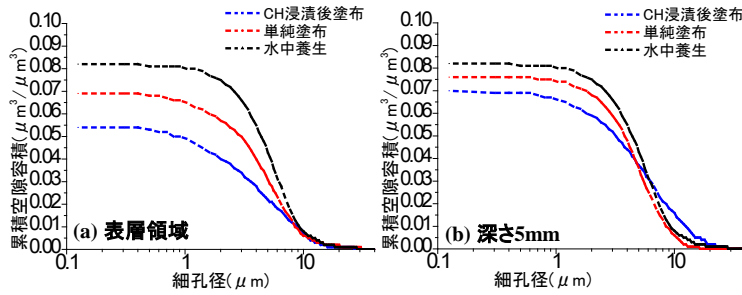


図-6 粗大毛細管空隙径分布
(塗布後 14 日 ; 材齢 42 日)

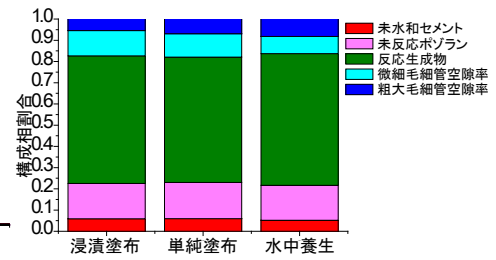


図-7 表層領域における構成相割合
(塗布後 14 日 ; 材齢 42 日)

することで、表面含浸材の改質効果を間接的に把握することが可能であることを示している。

3.2 組織変化

図-6 に材齢 42 日における表層部および内部の粗大毛細管空隙径分布を示す。塗布供試体の粗大毛細管空隙率は、いずれの深さにおいても水中養生供試体よりも小さい。特に表層領域においては、塗布供試体と水中養生供試体の毛細管空隙率の差は大きく、緻密な組織が形成されていることがわかる。一方、深さ 5mm においては、単純塗布、および水中養生供試体はほぼ同程度の空隙率、空隙径分布を示している。しかしこの場合も CH 浸漬後塗布供試体は粗大毛細管空隙率が小さく、図-1 の微小硬度試験結果とも一致している。表層領域において、塗布供試体では粗大毛細管空隙の中でも 0.5 μ m から 2 μ m 程度の径の小さい空隙も多少存在するが、水中養生を行ったセメントペーストでは 2 μ m 以下の空隙はほとんど存在しない。これは表面含浸材の反応によって粗大な毛細管空隙が細分化および充填されていく過程で、粗大毛細管空隙のうち、数 μ m の径の空隙が減少して、空隙径分布が全体として径の小さい側に移行したことを示している。

図-7 にセメントの水和度およびフライアッシュのポゾラン反応度を用いて計算した表層領域における構成相割合を示す。水中養生供試体において全空隙量に対する画像解析対象以下の微細な毛細管空隙割合は小さく、およそ 40%程度である。これに対して塗布供試体では、全空隙量に対する微細な毛細管空隙の割合は大きく、このことから、フライアッシュ混入セメントペーストに対するけい酸塩系表面含浸材による空隙の充填は、粗大な空隙が含浸材の反応生成物によって充填され、径の小さな空隙を増やすようにして進行しているといえる。

図-8 に CH 浸漬後塗布供試体の表層領域の材齢 42 日における SEM 像を示す。表層部分に緻密な組織を形成し、改質領域内であっても表層付近が最も緻密であることは明らかである。

著者ら¹⁴⁾は微小硬度-圧縮強度関係、および圧縮強度-ゲル空隙比関係を利用し、けい酸塩系表面含浸材による

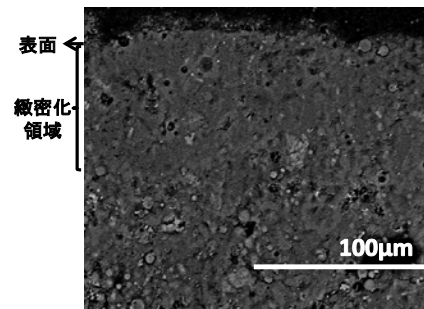


図-8 CH 浸漬後塗布供試体 SEM 像

表層の改質効果をゲル空隙比の変化として捉え、普通セメントペーストに対するけい酸塩系表面含浸材の反応による C-S-H 生成量を推定する方法を提案した。ここでは、フライアッシュ混入セメントペーストに対するゲル空隙比の変化を推定する。

圧縮強度 f'_c と微小硬度 H_v 関係としては、2.3 にて得られた圧縮強度-微小硬度関係より算出した次式を使用した。

$$f'_c = 1.50H_v - 0.69 \quad (5)$$

図-1 に示した微小硬度の値を式 (5) に代入して圧縮強度を求め、この圧縮強度から、渡辺ら¹⁵⁾が求めた圧縮強度-ゲル空隙比関係を用いてセメントペーストのゲル空隙比を求めた。

図-9 に表面含浸材によるゲル空隙の充填を考慮した表層領域におけるセメントペーストの構成相割合を示す。表面含浸材の反応によって生成された C-S-H によって、微細な毛細管空隙の 50%が充填されたと推定される。飽和水酸化カルシウム水溶液の供給に関わらず充填される分解能以下の空隙率は同程度である。CH 浸漬後塗布供試体の改質効果が高いことは、主に表面含浸材の反応による粗大毛細管空隙の組織変化によると考えられる。また、フライアッシュを混入したセメントペーストにおいて、飽和水酸化カルシウム水溶液を供給するなどして粗大な空隙を飽水状態にした場合においても、普通セメントペーストにおけるけい酸塩系表面含浸材の改質機構¹⁴⁾と同様に、微細毛細管空隙の充填割合はおよそ 50%で

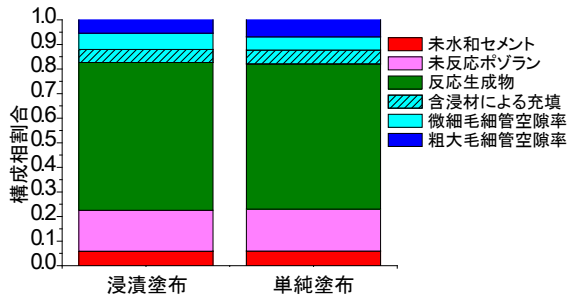


図-9 推定される表層領域における構成相割合
(塗布後 14 日；材齢 42 日)

あり、粗大毛細管空隙のうちでも、径の小さい空隙が増えるように進行していくと考えられる。

4. 結論

フライアッシュを混入したセメントペーストに反応型けい酸塩系表面含浸材を塗布した場合の改質効果を、水酸化カルシウム量の変化および反射電子像の画像解析法により評価した。また、改質によるセメント硬化体の物性の変化について検討した。本研究によって得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) けい酸塩系表面含浸材をフライアッシュ混入セメントペーストに塗布した場合でも、表層部において、水中養生を継続した供試体よりも若干緻密な組織が形成される。しかし、含浸処理前に水酸化カルシウムを供給すると、より高い改質効果が得られる。
- (2) フライアッシュが混入されている場合のけい酸塩系表面含浸材の改質機構は、普通セメントペーストと同様に、全空隙率に大きな差はなくとも、微細な空隙割合が増すようにして緻密化が進行する。

謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(A)、課題番号:23246081, 基盤研究(C)、課題番号:21560482)の交付を受けたものである。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) コンクリートライブラリー119 表面保護工法設計施工指針(案), 土木学会, 2005
- 2) コンクリートライブラリー137 けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案), 土木学会, 2012
- 3) 樋原弘貴, 武若耕司, 松本淳一, 前田聡:ケイ酸質系表面含浸材の浸透深さと浸透域でのコンクリート品質改善に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp547-552, 2007
- 4) 染谷望, 三上宏之, 三田勝也, 加藤佳孝:表面含浸材の適用時期がコンクリートの物質移動特性に及

ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp1618-1623, 2012

- 5) Diamond, S. and Leeman, M.: Pore size distribution in hardened cements paste by SEM image analysis, Microstructure of cement-based system/ Bonding and interfaces in cementitious materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.370, MRS, Pittsburgh, pp.217-226, 1995
- 6) 小早川真, 黄光律, 羽原俊祐, 友澤史紀:水比, 混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.121-126, 1999
- 7) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀:反射電子像の画像解析による鉱物質混和材混入セメントペーストの細孔構造の解明, 土木学会論文集, No.781, V-66, pp.145-155, 2005
- 8) Powers, T.C.: The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste, ASTM Bulletin, No.158, pp.68-76, 1949
- 9) Young, J.F. and Hansen, W.: Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometry, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.85, pp.313-332, 1987.
- 10) Wu, Z.Q. and Young, J.F.: The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, Journal of Materials Science, Vol.19, pp.3477-3486, 1984
- 11) Neville, A.M.: Properties of concrete, 4th edition, Longman, Harlow, 1998
- 12) 内川浩:混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果(その2), セメント・コンクリート, No.484, pp.81-93, 1987
- 13) Igarashi, S., Watanabe, A. and Kawamura, M.: Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.3, pp.513-519, 2005
- 14) 渡辺晋吾, 五十嵐心一:けい酸塩系表面含浸材によるセメントペーストの微視的構造の変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1606-1611, 2012
- 15) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀:養生条件の相違によるセメントペーストの細孔構造の変化と圧縮強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.539-544, 2003